PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

2002-212409

(43) Date of publication of application: 31.07.2002

(51)Int.Cl.

CO8L 69/00 C08J 3/20 C08K 5/521 (CO8L 69/00 CO8L 25:18 CO8L 27:18 C08L 51:04

(21)Application number : 2001-004451 (71)Applicant: IDEMITSU PETROCHEM CO

LTD

(22) Date of filing:

12.01.2001

(72)Inventor: NODERA AKIO

KITAYAMA MASAHIRO

ISOZAKI TOSHIO

(54) FLAME-RETARDANT POLYCARBONATE RESIN COMPOSITION, ITS MANUFACTURING METHOD AND MOLDED ARTICLE

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED. To provide a flame-retardant polycarbonate resin composition which can give a molded article exhibiting high flame retardancy and excellence in a recycling property and in antistatic performances and excellent in external appearances while maintaining physical characteristics inherent in the polycarbonate resin by merely adding a small amount of a flame retardancy-imparting component, its manufacturing method and a molded article.

SOLUTION: The flame-retardant polycarbonate resin composition comprises (A) 95-99.99 mass% of a polycarbonate resin and (B) 0.01-5 mass% of an acid salt group-containing aromatic vinyl resin containing less than 5 mass% of an inorganic metal salt. The manufacturing method of the flame-retardant polycarbonate resin composition comprises spraying the component (B) in a state of a solution having a concentration of 10-60 mass% on the component (A) and kneading the two components. The molded article is obtained by molding the resin composition.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of

Searching PAJ Page 2 of 2

rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J-P) (12) 公開特許公報 (A) · 1777年 - 1778年 - 1878年 - 18784 - 1878年 - 1878年 - 1878年 - 1878年 - 1878年 - 1878年 - 18784 - 18784 - 18784 - 18784 - 18784 - 18784 - 18784 - 18784 - 18784 - 187

(11) 特許出願公開番号

(P2002-212409A) (43) 公開日 平成14年7月31日(2002.7.31)

(51) Int. Cl. 7	識別記号		
CO8L 69/00		F I 7-73	-ド (参考)
C08J 3/20	CCD	CO8L 69/00 4F070	· ·
5/00	CFD	CO8J 3/20 CFD Z 4F071	
	CFD	5/00 CFD 4J002	٠.
C08K 5/521		C08K 5/521	:
//(C08L 69/00		1000E 03/00	y-1.1
•	審查	請求 未請求 請求項の数8 OL (全11頁) 最終	な首に結と

(21) 出願番号 特願2001-4451 (P2001-4451)

and the state of the second of the second (22) 出願日

平成13年1月12日(2001.1.12)

(4) 医二甲基酚 人名英格拉 人名英格兰人名

· 型面 建物 200 美国 医直动的 1996年

出光石油化学株式会社

東京都墨田区横網一丁目6番1号

(72) 発明者 野寺 明夫

千葉県市原市姉崎海岸1番地1

(72) 発明者 北山 雅博

千葉県市原市姉崎海岸1番地1

(72) 発明者 磯崎 敏夫

千葉県市原市姉崎海岸1番地1

(74)代理人 100089185

弁理士 片岡 誠

图 1000 中華東海區 15g 电压电

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】難燃性ポリカーボネート樹脂組成物とその製造法および成形品 $g_{ij} = \{ (i,j) \in \{0,1,\dots,n\} : i \in \mathbb{N} \mid i \in \mathbb{N} \mid i \in \mathbb{N} \}$

(57) 【要約】 (57) 【要約】

【課題】 少量の難燃性付与成分を添加するだけで、 ポリカーボネート樹脂が本来的に有する物理的性質を維 持しながら高い難燃性と優れたリサイクル性および帯電 防止性能を有し、かつ外観に優れた成形品を得ることの できる難燃性ポリカーボネート樹脂組成物とその製造法 および成形品を提供する。 the state of the state of the

【解決手段】(A)ポリカーボネート樹脂95~99. 9 9 質量%と、(B) 無機金属塩の含有率が 5 質量%未 満の酸塩基含有芳香族ビニル系樹脂0億01~5質量% からなる難燃性ポリカーボネート樹脂組成物と、 (B) 成分を濃度10~60質量%の溶液状態で(A)成分に 散布して混練する難燃性ポリカーボネート樹脂組成物の 製造法および該樹脂組成物を成形してなる成形品。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 成分としてポリカーボネート樹脂 95~99.99質量%、および(B) 成分として無機 金属塩の含有率が5質量%未満の酸塩基含有芳香族ビニル系樹脂0.01~5質量%からなる難燃性ポリカーボネート樹脂組成物。

1

【請求項2】 (B) 成分の酸塩基含有芳香族ビニル系 樹脂が、無機金属塩の含有率が3質量%未満の酸塩基含 有芳香族ビニル系樹脂である請求項1に記載の難燃性ポ リカーボネート樹脂組成物。

【請求項3】 さらに、(C) 成分としてポリテトラフルオロエチレン系樹脂を、請求項1に記載の(A) 成分と(B) 成分の合計100質量部に対して、0.01~5質量部添加してなる請求項1または2に記載の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物。

【請求項4】 さらに、(D) 成分としてコア/シェルタイプのエラストマーを、請求項1に記載の(A) 成分と(B) 成分の合計100質量部に対して、0.01~10質量部添加してなる請求項1~3のいずれかに記載の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物。

【請求項5】 さらに、(E) 成分としてリン酸エステル系難燃剤を、請求項1に記載の(A) 成分と(B) 成分の合計100質量部に対して、0.01~30質量部添加してなる請求項1~4のいずれかに記載の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物。

【請求項6】 (B) 成分の酸塩基含有芳香族ビニル系 樹脂を濃度10~60質量%の溶液状態において(B) 成分以外の成分に散布して混練することにより製造され た請求項1~5のいずれかに記載の難燃性ポリカーボネ ート樹脂組成物。

【請求項7】 請求項1~5のいずれかに記載の難燃性 ポリカーボネート樹脂組成物を製造するにあたり、

(B) 成分の酸塩基含有芳香族ビニル系樹脂を濃度10~60質量%の溶液状態において(B) 成分以外の成分に散布した後、混練することを特徴とする難燃性ポリカーボネート樹脂組成物の製造法。

【請求項8】 請求項1~6のいずれかに記載の難燃性 ポリカーボネート樹脂組成物を成形してなる成形品。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、難燃性ポリカーボネート樹脂組成物と、その製造法および成形品に関する。さらに詳しくは、外観に優れた成形品を得ることのできる難燃性ポリカーボネート樹脂組成物と、その製造法およびその成形品に関する。

[0002]

【従来の技術】ポリカーボネート樹脂は、耐衝撃特性や 不良を招くという難点がある。また、特開平11-17 耐熱性、電気的特性、寸法安定性などに優れていること 2063号公報においては、スルホン酸アルカリ金属塩から、OA(オフィスオートメーション)機器、情報・ などの酸塩基を有する芳香族ビニル系樹脂と、それ以外通信機器、家庭電化機器などの電気・電子機器分野、自 50 の熱可塑性樹脂からなる難燃性熱可塑性樹脂組成物、あ

動車分野、建築分野など様々な分野において幅広く利用されている。このポリカーボネート樹脂は、それ自体が自己消火性樹脂ではあるが、OA機器、情報・通信機器、電気・電子機器などの素材として使用する場合、安全性のさらなる向上のために、難燃性の程度をより高めることが要請されている。

【0003】ポリカーボネート樹脂の難燃性を向上させる方法として、ハロゲン化ビスフェノールAやハロゲン化ポリカーボネートオリゴマーなどのハロゲン系難燃剤が難燃剤効率が高いことから、酸化アンチモンなどの難燃助剤とともに用いられてきた。しかしながら、これらハロゲン系難燃剤を用いた難燃性ポリカーボネート樹脂は、安全性や、廃棄物を焼却する際の環境への影響が大きいことから、ハロゲンを含まない難燃剤による難燃化が要請されている。そこで、このノンハロゲン系難燃剤として、有機リン系難燃剤、特に有機リン酸エステル化合物が難燃性の付与と同時に可塑剤としての作用を有することから、この有機リン酸エステル化合物を用いた難燃性ポリカーボネート樹脂組成物が提案されている。

【0004】ところで、この有機リン酸エステル化合物 20 を用いてポリカーボネート樹脂を難燃化するためには、 有機リン酸エステル化合物を比較的多量に配合する必要 がある。そして、ポリカーボネート樹脂は、成形温度が 高く、かつ溶融粘度も高いため、成形品の薄肉化や大型 化に対応するためには、ますます成形温度を高くするこ とが必要になる。したがって、この有機リン酸エステル 化合物は、難燃性の向上に寄与するが、ポリカーボネー ト樹脂の成形加工時に、金型に付着したり、ガスの発生 を招くなど、成形環境や成形品の外観上必ずしも十分で 30 はない。また、この有機リン酸エステル化合物を用いた 難燃性ポリカーボネート樹脂組成物の成形品は、高温あ るいは高温高湿環境での使用により衝撃強度の低下を招 いたり、変色するという問題がある。さらに、この難燃 性ポリカーボネート樹脂組成物の成形品は、熱安定性が 不十分であることから、省資源化のためのリサイクル適 性に劣るという問題も残されている。

【0005】そこで、このような課題の解決のため、特開昭50-98546号公報においては、少量の重合体状芳香族スルホン酸の金属塩、例えばポリスチレンスルホン酸ナトリウム塩を配合することによりポリカーボネート樹脂を難燃化することを提案している。しかしながら、ポリスチレンを通常の手法でスルホン化し、さらに水酸化ナトリウムで中和して得られるポリスチレンスルホン酸ナトリウム塩を用いてポリカーボネート樹脂の難燃化をはかると、このポリスチレンスルホン酸ナトリウム塩が分散性に劣ることに起因して、その成形品の外観不良を招くという難点がある。また、特開平11-172063号公報においては、スルホン酸アルカリ金属塩などの酸塩基を有する芳香族ビニル系樹脂と、それ以外の熱可塑性樹脂のなる難燃性熱可塑性樹脂のたちる難燃性熱可塑性樹脂のたちる難燃性熱可塑性樹脂のたちる

るいはさらに難燃剤を配合した難燃性熱可塑性樹脂組成 物を提案しているが、この場合においても、熱可塑性樹 脂としてポリカーボネート樹脂を用いると、酸塩基を有 する芳香族ビニル系樹脂のポリカーボネート樹脂への分 散性が劣ることから、その成形品の外観不良や透明性の 低下を招くという難点がある。

[0006]

【発明が解決しようとする課題】本発明は、少量の難燃 性付与成分を添加するだけで、ポリカーボネート樹脂が 本来的に有する物理的性質を維持しながら高い難燃性や 10 優れたリサイクル特性および帯電防止性能を有し、かつ 外観に優れた成形品を得ることのできる難燃性ポリカー ボネート樹脂組成物と、その製造法およびその成形品を 提供することを目的とするものである。

[0007]

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題 を解決するために種々検討を重ねた結果、ポリカーボネ ート樹脂に、無機金属塩の含有率が5質量%未満の酸塩 基含有芳香族ビニル系樹脂を特定割合で配合してなる難 燃性ポリカーボネート樹脂組成物によれば、上記の目的 20 を達成することができることを見出し、これら知見に基 づいて本発明を完成するに至った。

THE RESERVE SHOWING THE

【0008】すなわち、本発明の要旨は、下記のとおり

- 〔1〕(A)成分としてポリカーボネート樹脂95~9 9.,99質量%、および(B)成分として無機金属塩の 含有率が5質量%未満の酸塩基含有芳香族ビニル系樹脂 0.01~5質量%からなる難燃性ポリカーボネート樹 脂組成物。
- 無機金属塩の含有率が3質量%未満の酸塩基含有芳香族 ビニル系樹脂である前記〔1〕に記載の難燃性ポリカー ボネート樹脂組成物。
- 〔3〕さらに、(C)成分としてポリテトラフルオロエ チレン系樹脂を、前記〔1〕に記載の(A)成分と
- (B) 成分の合計 100質量部に対して、0.01~5 質量部添加してなる前記〔1〕または〔2〕に記載の難 燃性ポリカーボネート樹脂組成物。
- 〔4〕さらに、(D) 成分としてコア/シェルタイプの エラストマーを、前記〔1〕に記載の(A)成分と
- (B) 成分の合計100質量部に対して、0.01~1 0質量部添加してなる前記〔1〕~〔3〕のいずれかに 記載の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物。
- 〔5〕さらに、(E)成分としてリン酸エステル系難燃 剤を、前記〔1〕に記載の(A)成分と(B)成分の合 計100質量部に対して、0.01~30質量部添加し てなる前記〔1〕~〔4〕のいずれかに記載の難燃性ポ リカーボネート樹脂組成物。
- 〔6〕 (B) 成分の酸塩基含有芳香族ビニル系樹脂を濃

の成分に散布して混練することにより製造された前記 〔1〕~〔5〕のいずれかに記載の難燃性ポリカーボネ。 一卜樹脂組成物。

- 〔7〕前記〔1〕~〔5〕のいずれかに記載の難燃性ポ リカーボネート樹脂組成物を製造するにあたり、 (B) 成分の酸塩基含有芳香族ビニル系樹脂を濃度10~60 質量%の溶液状態において(B)成分以外の成分に散布 した後、混練することを特徴とする難燃性ポリカーボネ ート樹脂組成物の製造法。
- 〔8〕前記〔1〕~〔6〕のいずれかに記載の難燃性ポ リカーボネート樹脂組成物を成形してなる成形品。 [0009]

【発明の実施の形態】本発明は、(A)成分としてポリ カーボネート樹脂95~99.99質量%、および

(B) 成分として無機金属塩の含有率が5質量%未満の

酸塩基含有芳香族ビニル系樹脂 0.01~5質量%から

なる難燃性ポリカーボネート樹脂組成物である。この難 燃性ポリカーボネート樹脂組成物において、(B)成分 の無機金属塩の含有率が5質量%未満の酸塩基含有芳香 族ビニル系樹脂を0.01質量%以上とするのは、この (B) 成分の配合割合が0.01質量%未満であると得 られる難燃性ポリカーボネート樹脂組成物の難燃性が不 充分であるからであり、また、この (B) 成分の酸塩基 含有芳香族ビニル系樹脂を5質量%以下とするのは、こ の(B)成分の配合割合が5質量%以内であっても充分 に難燃性を付与することができ、この配合割合が5質量 %を超えると、得られる難燃性ポリカーボネート樹脂組 成物の物理的特性の低下を招くようになるからである。

【0010】そして、本発明の難燃性ポリカーボネート 〔2〕 (B) 成分の酸塩基含有芳香族ビニル系樹脂が、 30 樹脂組成物は、これら (A) 成分と (B) 成分からなる 基本的な構成の樹脂組成物100質量部に対して、必要 に応じて、(C)成分としてポリテトラフルオロエチレ ン系樹脂を0.01~5質量部、また、(D)成分とし てコア/シェルタイプのエラストマーを0.01~10 質量部、さらに、(E)成分としてリン酸エステル系難 燃剤を0.01~30質量部の配合割合において添加す ることができる。これら(A)成分のポリカーボネート 樹脂、(B)成分の無機金属塩の含有率が5質量%未満 の酸塩基含有芳香族ビニル系樹脂、 (C) 成分のポリテ 40 トラフルオロエチレン系樹脂、(D)成分のコア/シェ ルタイプのエラストマーおよび(E)成分のリン酸エス テル系難燃剤としては、下記のものが好適に用いられ

【0011】(A)ポリカーボネート樹脂

本発明の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物の原料とし て用いる(A)成分のポリカーボネート樹脂としては、 特に制約はなく、種々の構造単位を有するポリカーボネ ート樹脂が挙げられる。通常、二価フェノールとカーボ ネート前駆体との反応により製造される芳香族ポリカー 度10~60質量%の溶液状態において(B)成分以外 50 ボネートを用いることができる。すなわち、二価フェノ

6

ールとカーボネート前駆体とを溶液法あるいは溶融法に より反応させて製造したものを使用することができる。 【0012】この二価フェノールとしては、例えば、 4, 4'ージヒドロキシビフェニル、ビス(4ーヒドロ キシフェニル) メタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシ フェニル) エタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェ ニル)プロパン、2,2-ビス(3-メチル-4-ヒド ロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(3,5-ジ メチルー4ーヒドロキシフェニル)プロパン、1,1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) シクロヘキサン、ビス 10 (4-ヒドロキシフェニル) エーテル、ビス (4-ヒド ロキシフェニル) スルフィド、ビス(4-ヒドロキシフ ェニル)スルホン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)ス ルホキシド、ビス (4-ヒドロキシフェニル) ケトン、 ハイドロキノン、レゾルシン、カテコールなどが挙げら れる。これら2価フエノールの中でも、ビス(ヒドロキ シフェニル) アルカン類が好ましく、さらに2, 2-ビ ス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンを主原料とした。 ものが特に好ましい。

【0013】また、カーボネート前駆体としては、カル 20 ボニルハライドやカルボニルエステル、ハロホルメート などが挙げられる。具体的には、ホスゲン、二価フェノ ールのジハロホルメート、ジフェニルカーボネート、ジ メチルカーボネート、ジエチルカーボネートなどが挙げ られる。また、このポリカーボネート樹脂は、その重合 体鎖の分子構造が直鎖構造であるもののほか、分岐構造 を有していてもよい。このような分岐構造を導入するた めの分岐剤としては、1,1,1-トリス(4-ヒドロ キシフェニル) エタン、α, α', α' ートリス(4ー) ヒドロキシフェニル)-1,3,5-トリイソプロピル 30 ベンゼン、フロログルシン、トリメリット酸、イサチン ビス (o-クレゾール) などを用いることができる。ま た、分子量調節剤として、フェノールやp-t-ブチル フェノール、p-t-オクチルフェノール、p-クミル フェノールなどを用いることができる。

【0014】さらに、本発明に用いるポリカーボネート 樹脂としては、上記の二価フェノールのみを用いて製造された単独重合体のほか、ポリカーボネート構造単位とポリオルガノシロキサン構造単位を有する共重合体、あるいはこれら単独重合体と共重合体からなる樹脂組成物 40であってもよい。また、テレフタル酸などの二官能性カルボン酸やそのエステル形成誘導体などのエステル前駆体の存在下にポリカーボネートの重合反応を行うことによって得られるポリエステルーポリカーボネート樹脂であってもよい。さらに、種々の構造単位を有するポリカーボネート樹脂を溶融混練して得られる樹脂組成物を用いることもできる。なお、本発明における(A)成分のポリカーボネート樹脂としては、その構造単位中に実質的にハロゲン原子が含まれないものが好適に用いられ

る。

【0015】そして、この(A) 成分として用いるポリカーボネート樹脂は、その粘度平均分子量が10,000~100,000であるものが好ましい。それは、この粘度平均分子量が10,000未満であると、得られる樹脂組成物の熱的性質や機械的性質が充分でなく、またこの粘度平均分子量が100,000を超えるものでは、得られる樹脂組成物の成形加工性が低下するからである。このポリカーボネート樹脂の粘度平均分子量は、より好ましくは11,000~40,000であり、さらに好ましくは12,000~30,000である。

【0016】(B) 酸塩基含有芳香族ビニル系樹脂本発明の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物の原料として用いる(B) 成分の酸塩基含有芳香族ビニル系樹脂は、芳香族ビニル系熱可塑性樹脂の芳香環における水素原子の一部を酸塩基で置換した熱可塑性樹脂であって、この酸塩基含有芳香族ビニル系樹脂中に残存する無機金属塩の含有率を5質量%未満に減少させた酸塩基含有芳香族ビニル系樹脂である。

【0017】すなわち、この芳香族ビニル系熱可塑性樹 脂の芳香環における水素原子の一部を酸塩基で置換する 場合、例えば、ポリスチレンを無水硫酸と接触処理して スルホン化した後、水酸化ナトリウムにより中和する方 法を採用すると、そこで副生する硫酸ナトリウムが、酸 塩基含有芳香族ビニル系樹脂であるポリスチレンスルホ ン酸ナトリウム中に残存するようになる。また、水酸化 カリウムにより中和する方法を採用すると、硫酸カリウ ムが副生して、ポリスチレンスルホン酸カリウム中に残 存するようになる。そして、これら硫酸ナトリウムや硫 酸カリウムの含有率が5質量%を超えると、そのポリス チレンスルホン酸ナトリウムやポリスチレンスルホン酸 カリウムとポリカーボネート樹脂からなる難燃性ポリカ ーボネート樹脂組成物の物理的な性質、ことにポリカー ボネート樹脂が本来的に有している優れた機械的性質や 熱的性質、リサイクル特性および電気的性質の低下を招 くようになるほか、この組成物を成形して得られる成形 品の表面への突起物の発生による外観不良の発生率が高 くなる。そこで、本発明における(B)成分の酸塩基含 有芳香族ビニル系樹脂としては、この酸塩基含有芳香族 ビニル系樹脂中に残存する無機金属塩の含有率を5質量 %未満に減少させたものを用いるのである。この (B) 成分としてさらに好ましいのは、無機金属塩の含有率を 3質量%未満に減少させた酸塩基含有芳香族ビニル系樹 脂である。

【0018】つぎに、この芳香族ビニル系樹脂としては、ポリスチレン、ゴム変性ポリスチレン、スチレンーアクリロニトリル共重合体、アクリロニトリルーブタジエンースチレン共重合樹脂などの重合体鎖中に少なくともスチレンに由来する構造単位を有する熱可塑性樹脂を用いることができる。これらの中でも、特にポリスチレ

50 ン樹脂が好ましく用いられる。

8

【0019】そして、この芳香族ビニル系樹脂における 芳香環の水素原子に置換される酸塩基としては、例え ば、スルホン酸塩基、ホウ酸塩基、リン酸塩基などのア ルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アンモニウム塩な どが挙げられる。また、これら酸塩基の置換比率につい ては、特に制約はなく、例えば、10~100%の範囲 内で適宜選択することができる。

【0020】つぎに、この酸塩基含有芳香族ビニル系樹 脂として好適な酸塩基含有ポリスチレン樹脂について は、下記一般式(1)

[0021]

【化1】

$$\begin{array}{c|c}
CH_2 & C \\
\hline
CH_2 & C
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
CH_2 & C
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
(1) \\
(X) m
\end{array}$$

【0022】〔式(1)中、Xは酸塩基を示し、Yは水 素原子または炭素数1~10の炭化水素基を示す。ま た、mは1~5の整数を示し、nは酸塩基で置換された スチレンに由来する構造単位のモル分率を表し、O<n ≦1である。〕で表される酸塩基含有ポリスチレン樹脂 が好ましい。この一般式(1)において、Xが表わす酸 塩基としては、スルホン酸塩基、ホウ酸塩基、リン酸塩 基が好ましく、これら酸のナトリウムやカリウムなどの アルカリ金属塩、マグネシウムやカルシウムなどのアル カリ土類金属塩、アルミニウム塩、亜鉛塩、錫塩、アン 30 レン系樹脂としては、テトラフルオロエチレンの単独重 モニウム塩などが好適なものとして挙げられる。また、 一般式(1)におけるYとしては、水素原子が好ましい が、炭化水素基としてはメチル基が好ましい。

【0023】つぎに、この(B)成分の酸塩基含有芳香 族ビニル系樹脂を製造する方法については、単量体とし てスルホン基などを有する芳香族ビニル系単量体または これらと共重合可能な他の単量体とを重合または共重合 した後、塩基性物質で中和し、精製する方法であっても よいし、芳香族ビニル系重合体または芳香族ビニル系共 重合体、あるいはそれらの混合物をスルホン化し、塩基 40 性物質で中和した後、精製する方法により製造してもよ

【0024】この芳香族ビニル系重合体をスルホン化し て中和し精製する方法による場合には、例えば、ポリス チレン樹脂の1,2-ジクロロエタン溶液に無水硫酸を 加えて反応させることにより、ポリスチレンスルホン酸 を製造し、ついで、これを水酸化ナトリウムあるいは水 酸化カリウムなどの塩基性物質で中和した後、精製すれ ばよい。このポリスチレンスルホン酸ナトリウムやポリ スチレンスルホン酸カリウムの精製は、溶媒を用いて再 50 ム、アンモニウムパーオキシジスルフィドの存在下に、

結晶化する方法を採用してもよいし、また硫酸ナトリウ ムや硫酸カリウムを濾別する方法や、イオン交換剤、キ レート剤、吸着剤による処理方法を採用してもよい。そ して、中和後のポリスチレンスルホン酸ナトリウムやポ リスチレンスルホン酸カリウム中に残存するスルホン酸 ナトリウムなどの無機金属塩の含有率を5質量%未満、 好ましくは3質量%未満に減少させたものを、上記 (B) 成分として用いる。

【0025】さらに、この(B)成分の酸塩基含有芳香 10 族ビニル系樹脂としては、その重量平均分子量が1,0 00~300,000であるものが好適に用いられる。 それは、この酸塩基含有芳香族ビニル系樹脂の重量平均・ 分子量が1,000未満であると、これを配合成分とし て用いた樹脂組成物の物理的性質が実用上充分でなくな るおそれがあり、また、この酸塩基含有芳香族ビニル系 樹脂の重量平均分子量が300,000を超えると、こ れを配合成分として用いた樹脂組成物の流動性が悪くな り、生産性の低下を招くようになるからである。

【0026】 (C) ポリテトラフルオロエチレン系樹脂 20 本発明の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物は、基本的 には上記(A)(B)両成分からなるがその使途によっ ては、さらに、その溶融滴下の抑制されたものが要請さ れる場合がある。このような要請を満足する難燃性ポリ カーボネート樹脂組成物としては、さらに、(C)成分 としてポリテトラフルオロエチレン系樹脂を、これら (A) (B) 両成分の合計100質量部に対して、0. 01~5質量部添加してなる難燃性ポリカーボネート樹 脂組成物が好適に用いられる。

【0027】この(C)成分のポリテトラフルオロエチ 合体の他、このテトラフルオロエチレンと、ヘキサフル オロプロピレンやフッ素原子を含まないエチレン系モノ マーとの共重合体であって、その重合体鎖中にフルオロ エチレンに由来する構造単位を有する重合体や共重合体 が用いられる。そして、これらポリテトラフルオロエチ レン系樹脂は、1種単独で(C)成分として用いてもよ いし、2種以上のものを組合せて(C)成分に用いても よい。また、これらポリテトラフルオロエチレン系樹脂 としては、その平均分子量が500,000以上である ものが好ましく、さらに500,000~10,00 0,000であるものがより好ましい。

【0028】そして、このポリテトラフルオロエチレン 系樹脂の中でも、フィブリル形成能を有するものを用い ると、より高い溶融滴下抑制効果が得られる。このよう なフィブリル形成能を有するポリテトラフルオロエチレ ン系樹脂としては、例えば、ASTM規格においてタイ プ3に分類されているものが挙げられる。そして、この ポリテトラフルオロエチレン系樹脂は、例えば、テトラ フルオロエチレンを水性溶媒中、ナトリウム、カリウ

0.01~1MPaの圧力下、温度0~200℃、好ま しくは20~100℃で重合させることによって得られ たものが好適に用いられる。

【0029】このようなフィブリル形成能を有するポリ テトラフルオロエチレン系樹脂としては、市販品とし て、ASTM規格のタイプ3に分類されているもので は、テフロン6-J(三井・デュポンフロロケミカル社 製)、ポリフロンD-1、ポリフロンF-103、ポリ フロンF201(ダイキン工業社製)、CD076(旭 硝子フロロポリマーズ社製)などがある。また、AST 10 M規格のタイプ3に分類されるもの以外では、アルゴフ ロンF5(モンテフルオス社製)、ポリフロンMPA、 ポリフロンFA-100(ダイキン工業社製)などがあ

【0030】(D) コア/シェルタイプのエラストマー また、この難燃性ポリカーボネート樹脂組成物の使途に よっては、さらに、その耐衝撃特性、特に低温衝撃特性 に優れたものが要請される場合がある。このような要請 を満足する難燃性ポリカーボネート樹脂組成物として は、さらに、(D) 成分としてコア/シェルタイプのエ 20 によって得られたものが特に好適に用いられる。 ラストマーを、上記(A)(B)両成分の合計100質 量部に対して、0.01~10質量部添加してなる難燃 性ポリカーボネート樹脂組成物が好適に用いられる。

【0031】この(D)成分のコア/シェルタイプのエ ラストマーとしては、コア(芯)と、シェル(殻)から 構成される2層構造を有するエラストマーが好適に用い られる。そして、このコア部分は軟質なゴム状態であっ て、その表面のシェル部分は硬質な樹脂状態であり、エ ラストマー自体は粉末状(粒子状態)であるグラフトエ プのグラフトエラストマーは、ポリカーボネート樹脂と 溶融ブレンドした後も、その粒子状態は、大部分が元の 形態を保っている。したがって、このエラストマーはポ リカーボネート樹脂中に均一に分散して、表層剝離を起 こすことが少ない。

【0032】そして、このコア/シェルタイプのグラフ トエラストマーは、例えば、アルキルアクリレートやア ルキルメタクリレート、ジメチルシロキサンを主体とす。 る単量体から得られる1種または2種以上のゴム状重合 体の存在下に、スチレンなどのビニル系単量体の1種ま 40 たは2種以上を重合させて得られるものが好適に用いら れる。これらアルキルアクリレートやアルキルメタクリ レートとしては、炭素数2~10のアルキル基を有する もの、例えば、エチルアクリレート、ブチルアクリレー ト、2-エチルヘキシルアクリレート、n-オクチルメ タクリレートなどを用いて得られたものが好ましい。こ れらアルキルアクリレートを主体とする単量体を用いて 得られるエラストマーとしては、アルキルアクリレート 70質量%以上と、これと共重合可能なビニル系単量 体、例えば、メチルメタクリレート、アクリロニトリ

ル、酢酸ビニル、スチレンなどを30質量%以下の割合 で反応させて得られる共重合体が好適に用いられる。さ らに、ジビニルベンゼンや、エチレンジメタクリレー ト、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレ ートなどの多官能性化合物により架橋化させたものであ ってもよい。

【0033】また、ゴム状重合体の存在下に、スチレ ン、 α - メチルスチレンなどの芳香族ビニル化合物や、 アクリル酸メチル、アクリル酸エチルなどのアクリル酸 エステル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチルな どのメタクリル酸エステルなどを重合あるいは共重合さ せて得られるものを用いてもよい。さらに、これら単量 体と共に他のビニル系単量体、例えば、アクリロニトリ ルや、メタクリロニトリルなどのシアン化ビニル化合 物、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニルなどのビニルエス テル化合物などを共重合させて得られたものであっても よい。そして、これら重合体や共重合体は、塊状重合法 や懸濁重合法、乳化重合法などの各種方法によって得ら れたものが用いられるが、それらの中でも、乳化重合法

【0034】さらに、このコア/シェルタイプグラフト エラストマーとして、nープチルアクリレート60~8 0質量%に、スチレンとメタクリル酸メチルを20~4 0質量%の割合でグラフト共重合させたMAS樹脂弾性 体が用いられる。また、ポリシロキサンゴム成分5~9 5質量%とポリ(メタ)アクリレートゴム成分5~95 質量%とが分離できないように相互に絡み合った構造を 有する平均粒子径0.01~1μm程度の複合ゴムに、 少なくとも1種のビニル系単量体をグラフト共重合させ ラストマーが好適に用いられる。このコア/シェルタイ 30 て得られる複合ゴム系グラフト共重合体を用いることも できる。これら種々の形態を有するコア/シェルタイプ のグラフトエラストマーは、市販品としては、ハイブレ ンB621 (日本ゼオン社製)、KM-357P (呉羽 化学工業社製)、メタブレンW529、メタブレンS2 001、メタブレンC223、メタブレンB621 (三 菱レイヨン社製)などがある。

【0035】(E)リン酸エステル系難燃剤

また、この難燃性ポリカーボネート樹脂組成物の使途に よっては、さらに高い難燃性を有するものが要請される 場合がある。このような要請を満足する難燃性ポリカー ボネート樹脂組成物としては、さらに、(E)成分とし てリン酸エステル系難燃剤を、上記(A)(B)両成分 の合計100質量部に対して、0.01~30質量部添 加してなる難燃性ポリカーボネート樹脂組成物が好適に 用いられる。

【0036】この(E)成分のリン酸エステル系難燃剤 としては、リン原子に直接結合するエステル性酸素原子 を1つ以上有するリン酸エステル化合物が用いられる。 このようなリン酸エステル化合物は、例えば、下記一般 50 式(2)

[0037]

$$R^{1} O - P = \begin{cases} OR^{2} & OR^{3} & OR^{3} \\ O & OR^{4} \\ O & OR^{4} \\ O & OR^{4} \\ OR^{4} & OR^{3} \end{cases}$$
 (2)

【0038】〔式(2)中、R¹、R²、R³、R 4 は、それぞれ独立に水素原子または有機基を表し、X は2価以上の有機基を表す。また、pは0または1を表 し、qは1以上の整数を表し、rは0以上の整数を表 す。〕で示されるリン酸エステル化合物やその混合物が 好適に用いられる。ここで、一般式(2)においてR' ~ R⁴ が表わす有機基としては、それぞれ置換基を有し ていてもよいアルキル基、シクロアルキル基、アリール 基などが挙げられる。また、置換基を有する場合、その 置換基は、アルキル基やアルコキシ基、アリール基、ア リールオキシ基、アリールチオ基などが好ましい。さら に、これら置換基を組合わせた基であるアリールアルコ キシアルキル基などであってもよいし、これら置換基を 酸素原子、窒素原子、イオウ原子などにより結合したア 20 後に混練する方法によるのが好ましい。すなわち、 リールスルホニルアリール基などであってもよい。ま た、一般式(2)においてXが表わす2価以上の有機基 としては、上記の有機基から炭素原子に結合している水 素原子を1個以上除いた2価以上の基を意味する。例え ば、それぞれ置換基を有していてもよいアルキレン基や フェニレン基、あるいは多核フェノール類であるビスフ ェノール類から誘導される基であってもよい。

11

【0039】この一般式(2)で示されるリン酸エステ ル化合物としては、例えば、トリメチルホスフェート、 トリエチルホスフェート、トリプチルホスフェート、ト 30 (C)~(E)成分の混合物に散布した後に、(A)~ リオクチルホスフェート、トリプトキシエチルホスフェ ート、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフ ェート、クレジルジフェニルホスフェート、オクチルジ フェニルホスフェート、トリ(2-エチルヘキシル)ホ スフェート、ジイソプロピルフェニルホスフェート、ト リキシレニルホスフェート、トリス(イソプロピルフェ ニル)ホスフェート、トリナフチルホスフェート、ビス フェノールAビスホスフェート、ヒドロキノンビスホス フェート、レゾルシンビスホスフェート、レゾルシノー ルジフェニルホスフェート、トリオキシベンゼントリホ 40 スフェート、クレジルジフェニルホスフェート、あるい はこれらの置換体などが好適なものとして挙げられる。

【0040】このようなリン酸エステル化合物の市販品 としては、例えば、大八化学工業社製の、TPP〔トリ フェニルホスフェート〕、TXP〔トリキシレニルホス フェート)、CR733S [レゾルシノール (ジフェニ ルホスフェート) 〕 CR741 (ビスフェノールA (ジ フェニルホスフェート))、PX200〔1, 3-フェ ニレンーテトラキス(2,6-ジメチルフェニル)リン 酸エステル、PX201〔1, 4-フェニレン-テトラ 50

キス(2,6-ジメチルフェニル)リン酸エステル、P **X202〔4, 4′ービフェニレンーテトラキス(2.** 6-ジメチルフェニル) リン酸エステルなどがある。ま 10 た、本発明の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物には、 上記の(A)~(E)各成分の他に、必要に応じて、各 種添加剤成分を含有させることができる。このような添 加剤としては、酸化防止剤、帯電防止剤、紫外線吸収 剤、光安定剤(耐候剤)、抗菌剤、相溶化剤、着色剤 (染料、顔料)などが挙げられる。

【0041】つぎに、本発明の難燃性ポリカーボネート 樹脂組成物の製造方法については、上記(B)成分の酸 塩基含有芳香族ビニル系樹脂を、濃度10~60質量% の溶液状態において、(B)成分以外の成分に散布した

(A) 成分と(B) 成分からなる基本的な組成の難燃性 ポリカーボネート樹脂組成物を製造するに際しては、

(B) 成分の酸塩基含有芳香族ビニル系樹脂を、濃度1 0~60質量%の溶液状態において、(A)成分に散布 した後に、(A)成分と(B)成分を混練すればよい。 また、(A)~(E)の組合せからなる組成の難燃性ポ リカーボネート樹脂組成物を製造するに際しては、

(B) 成分の酸塩基含有芳香族ビニル系樹脂を、濃度1 0~60質量%の溶液状態において、(A) 成分および (E) 全成分を混練すればよい。

【0042】ここで、この(B)成分の酸塩基含有芳香 族ビニル系樹脂を、濃度10~60質量%の溶液状態で 他の成分に散布するのは、この (B) 成分の濃度が10 質量%未満の溶液によると、これら成分の混練の途上で の溶媒の脱気が不十分になることがあり、樹脂組成物の 物性低下を招くおそれがあるからである。また、この

(B) 成分の濃度が60質量%を超える溶液によると、 その溶液の粘度が高くなり過ぎて他の成分への均一分散 に支障をきたすことがあるからである。そして、この

(B) 成分の溶媒としては、水が好ましいが、このほ か、メチルアルコールやエチルアルコールなどのアルコ ール類、トルエンやキシレンなどの芳香族炭化水素など を用いることができる。

【0043】そして、この(B)成分の酸塩基含有芳香 族ビニル系樹脂の溶液を、(A)成分および(C)~

(E) 成分の混合物に散布した後、リボンブレンダーや ドラムタンブラーなどで予備混合し、ついで、ベントを 備えた単軸あるいは二軸の押出機などにより溶媒を除去 しながら溶融混練し、得られた樹脂組成物の成形体を切

断してペレット化すればよい。ここでの溶融混練時の樹 脂温度は、240~300℃の範囲で適宜選択すること ができる。このようにして得られる難燃性ポリカーボネ ート樹脂組成物は、そのペレットを用いて、射出成形法 や、射出圧縮成形法、押出成形法、ブロー成形法、プレ ス成形法、真空成形法、発泡成形法などにより各種成形 品に成形することができる。

【0044】このように、難燃性ポリカーボネート樹脂 組成物を製造するに際して、(B)成分の酸塩基含有芳 香族ビニル系樹脂を、濃度10~60質量%の溶液状態 10 また、(B)成分として、上記(1)で得られた硫酸ナ で他の成分に散布した後に混練することによって得られ る難燃性ポリカーボネート樹脂組成物は、一般に採用さ れる固体状態での混合に較べて、(A)(B)両成分か らなる樹脂組成物においては透明性に優れ、また (A) ~(E)の各成分の組合せからなる樹脂組成物において は、難燃性や耐衝撃性などの諸性能を向上させることが できると共に、これら成形品はいずれもその表面の平滑 性に優れ、外観の良好な成形品とすることができる。

【0045】そして、本発明の難燃性ポリカーボネート 樹脂組成物を成形して得られる成形品は、(A)(B) 両成分からなる樹脂組成物の成形品では、例えば自動車 のヘッドランプレンズなどの高い透明性の要求される照 明機器類の部品に好適に用いられる。また、(A)~

(E) 各成分の組合せからなる樹脂組成物の成形品で は、例えば、複写機や、ファクシミリ、テレビジョン、 ラジオ、テープレコーダー、ビデオデッキ、パーソナル コンピュータ、プリンター、電話機、情報端末機、冷蔵 庫、電子レンジなどの電気・電子機器のハウジウングや 部品、さらには、機械や建築、自動車などの分野での部 品などに広く用いられる。

[0046]

【実施例】つぎに、実施例および比較例により本発明を さらに具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限 定されるものではない。

〔実施例1〕

(1)ポリスチレンスルホン酸ナトリウムの製造 原料のポリスチレンとして、重量平均分子量20,00 0のポリスチレンを用い、これを溶媒の1,2-ジクロ ロエタンに溶解させて、濃度1質量%の溶液を調製し た。ついで、このポリスチレン溶液100gあたり、ジ 40 オキサン3. 7gを添加して溶解させた。このようにし て得られた溶液と、無水硫酸をそれぞれ別の供給管よ り、1、2-ジクロロエタンの入れてある反応槽に供給 し、20℃において10分間、攪拌下に反応させた。 【0047】つぎに、この反応生成物を40℃において 30分間熟成した後、これに水酸化ナトリウム水溶液を

加えてpH7となるように中和させた。そして、ここで 得られた粗生成物は、エタノールに溶解して不溶性成分 である硫酸ナトリウムを濾別し、さらに乾燥により溶媒

リスチレンスルホン酸ナトリウムは、硫酸ナトリウムの 含有率が2質量%であり、かつ、そのスルホン化率が1 00%のものであった。

【0048】(2)難燃性ポリカーボネート樹脂組成物 の製造

原料の(A)成分として、粘度平均分子量19,000 であり、かつJISK 7210に準拠して、280 ℃、荷重2160gの条件下に測定したメルトフローレ ートが19g/10分のポリカーボネート樹脂を用い、 トリウムの含有率が2質量%のポリスチレンスルホン酸 ナトリウムを用いた。これら両成分の配合割合は、

(A) 成分99.9質量%、(B) 成分0.1質量%の 組成となる分量とした。

【0049】つぎに、これら(A)(B)両成分と、酸 化防止剤としてオクタデシル-3-(3,5-ジブチル -4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート (チバ・ス ペシヤルティ・ケミカルズ社製;イルガノックス107 6)を(A)(B)両成分100質量部に対して0.2 20 質量部およびトリス(2,4-ジーt-プチルフェニ ル) ホスファイト (旭電化工業社製;アデカスタブ21 12〕を(A)(B)両成分100質量部に対して0. 1 重量部混合して、ベント式二軸押出成形機〔東芝機械 株式会社製: TEM35) に供給し、280℃で溶融混 練した後、ペレット化した。このようにして得られた難 燃性ポリカーボネート樹脂組成物のペレットを、120 ℃で12時間乾燥した後、成形温度270℃、金型温度 80℃において射出成形して試験片を得た。

【0050】(3)難燃性ポリカーボネート樹脂組成物 30 の評価

(a)アイゾット衝撃強度

ASTM D256に準拠して、23℃および0℃にお いて測定した。試験片としては、肉厚が3.18mmで あるものを用いた。

【0051】(b) ヘイズ

JIS K 7105に準拠して、平行光線透過率を測 定した。試験片としては、肉厚3.2mm、25×35 mmの角板を用いた。

(c)ウエルド強度

引張強度試験片(ウエルド試験用)成形金型を用いて2 点ゲートで成形し、ウエルドを有する試験片を成形して 引張試験を行うことにより測定した。

【0052】(d) 帯電圧半減期

試験片(25×35×3mm)に印加電圧9kvを1分 間帯電させ、帯電圧に対して、放電中断後の電位が半分 になる時間(秒)を測定した。

(e) 成形品外観

射出成形機〔東芝機械社製;IS-45P〕を用い、試 験片(80×40×3mm)を、樹脂温度320℃、金 のエタノールを除去して精製品とした。この精製品のポ 50 型温度80℃の条件で成形し、5サイクル目の試験片を

16

目視観察し、外観良好=◎、若干ぶつが有り=○、ぶつ がやや多い=△、ぶつが多い=×の4段階で評価した。 【0053】(f)滞留熱安定性

上記(e)での成形において、射出シリンダー内に20 分間滞留させた後に試験片を成形し、滞留前の試験片と の色調変化を測定した。この測定は、JISH7103 (黄変度試験方法) に準拠して色差(ΔE) を求めた。 (g)リサイクル性

上記成形品外観評価用の成形機を用いて、樹脂温度32 0℃、金型温度80℃の条件下に、ノート型パソコンの 10 樹脂組成物を製造した。 ハウジング(A4タイプ)を射出成形した。ついで、こ の成形品を粉砕し、100%リサイクル原料として、再 度、同一条件で射出成形して試験用成形品を成形した。 そして、リサイクル成形品のアイゾット衝撃強度を前記 に準じて測定した。ファット・エスススタースクース会会

【0054】(h)耐高温高湿性

成形品を、温度70℃、湿度90%の条件で、1,00 0時間処理した。処理後のアイゾット衝撃強度を前記に 準じて測定した。

(i) 難燃性

UL94燃焼試験に準拠して測定した。試験片として は、その厚みが3mmであるものを用いた。

(j)酸素指数

JIS K 7201に準拠して測定した。これら難燃 性ポリカーボネート樹脂組成物の評価結果を第1表に示 す。 44.7 July 18. 34.

【0055】〔実施例2〕

(1) 難燃性ポリカーボネート樹脂組成物の製造 原料の(A)成分として実施例1と同一のポリカーボネ ート樹脂99.7質量%と、(B)成分として、実施例 30 1の(1)と同様にして調製した後、水を加えて濃度3 5 質量%としたポリスチレンスルホン酸ナトリウム水溶 液 0. 3質量%を用いて難燃性ポリカーボネート樹脂組 成物を製造した。

【0056】この組成物の製造に際しては、(B)成分 である濃度35質量%のポリスチレンスルホン酸ナトリ ウム水溶液を、(A)成分のポリカーボネート樹脂のペ レットに噴霧することにより均一散布した。なお、これ ら(A)(B)両成分の混練は、実施例1の(2)と同 様にした。

(2) 難燃性ポリカーボネート樹脂組成物の評価

上記(1)で得られた難燃性ポリカーボネート樹脂組成 物につき、実施例1の(3)と同様にして評価した。こ れら評価結果を第1表に示す。

【0057】〔比較例1〕

(1) ポリスチレンスルホン酸ナトリウムの製造 実施例1の(1)と同様にして、ポリスチレンの無水硫 酸によるスルホン化反応を行った。そして、ここで得ら れた反応生成物は、水酸化ナトリウム水溶液によりpH 7に中和した後、減圧下に溶媒および水を除去して、ポ 50 物につき、実施例1の(3)と同様にして評価した。こ

リスチレンスルホン酸ナトリウムを得た。このようにし て得られたポリスチレンスルホン酸ナトリウムは、硫酸 ナトリウムの含有率が6質量%であり、かつスルホン化 率が100%であった。

【0058】(2)難燃性ポリカーボネート樹脂組成物

原料の(B)成分として、上記(1)で得られた未精製 のポリスチレンスルホン酸ナトリウムを用いた他は、実 施例1の(2)と同様にして、難燃性ポリカーボネート

(3) 難燃性ポリカーボネート樹脂組成物の評価 上記 (2) で得られた難燃性ポリカーボネート樹脂組成 物につき、実施例1の(3)と同様にして評価した。こ れら評価結果を第1表に示す。

[0059] [実施例3]

(1)ポリスチレンスルホン酸カリウムの製造 実施例1の(1)と同様にして、ポリスチレンの無水硫 酸によるスルホン化反応を行った。そして、得られた反 応生成物を、水酸化カリウム水溶液によりpH7に中和 20 した後、実施例1の(1)と同様に反応生成物の精製を して、ポリスチレンスルホン酸カリウムを得た。このよ うにして得られたポリスチレンスルホン酸カリウムには 硫酸カリウムの存在が検出されず、かつそのスルホン化

【0060】(2)難燃性ポリカーボネート樹脂組成物 の製造しもあった。こことがままりかれたと

原料の(B)成分として、上記(1)で得られたポリス チレンスルホン酸カリウムを用いた他は、実施例1の

- (2) と同様にして、難燃性ポリカーボネート樹脂組成 物を製造した。
- (3) 難燃性ポリカーボネート樹脂組成物の評価 上記(2)で得られた難燃性ポリカーボネート樹脂組成 物につき、実施例1の(3)と同様にして評価した。こ れら評価結果を第1表に示す。

【0061】〔実施例4〕

- (1) 難燃性ポリカーボネート樹脂組成物の製造 原料の(A)成分として実施例1と同一のポリカーボネ ート樹脂96.7質量%と、(B)成分として、実施例 3の(1)と同様にして調製した後、水を加えて濃度3 0質量%としたポリスチレンスルホン酸カリウム水溶液 4. 3質量%を用いて難燃性ポリカーボネート樹脂組成 物を製造した。この組成物の製造に際しては、(B)成 分の濃度30質量%のポリスチレンスルホン酸カリウム 水溶液を、(A)成分のポリカーボネート樹脂のペレッ トに噴霧することにより均一散布した。なお、これら
- (A) (B) 両成分の混練は、実施例1の(2) と同様 にした。
- (2) 難燃性ポリカーボネート樹脂組成物の評価 上記(1)で得られた難燃性ポリカーボネート樹脂組成

れら評価結果を第1表に示す。

【0062】〔比較例2〕

%であった。

(1) ポリスチレンスルホン酸カリウムの製造 実施例1の(1)と同様にして、ポリスチレンの無水硫 酸によるスルホン化反応を行った。そして、ここで得ら れた反応生成物は、水酸化カリウム水溶液によりpH7 に中和した後、減圧下に溶媒および水を除去して、ポリ スチレンスルホン酸カリウムを得た。このようにして得 られたポリスチレンスルホン酸カリウムは、硫酸カリウ

【0063】(2) 難燃性ポリカーボネート樹脂組成物

ムの含有率が6質量%であり、かつスルホン化率が40 10

原料の(B)成分として、上記(1)で得られた未精製 のポリスチレンスルホン酸カリウムを用いた他は、実施 例1の(2)と同様にして、難燃性ポリカーボネート樹 脂組成物を製造した。 113170

(3) 難燃性ポリカーボネート樹脂組成物の評価 上記(2)で得られた難燃性ポリカーボネート樹脂組成 物につき、実施例1の(3)と同様にして評価した。こ 20 上記(1)で得られた難燃性ポリカーボネート樹脂組成 れら評価結果を第1表に示す。

【0064】〔実施例5〕

(1) 難燃性ポリカーボネート樹脂組成物の製造 原料の(A)成分として実施例1と同一のポリカーボネ ート樹脂99.4質量%と、(B)成分としては実施例 2の(1)と同様に調製した後、水を加えて濃度35質 量%としたポリスチレンスルホン酸ナトリウム水溶液 0. 6質量%、および(C)成分として、フィブリル形 成性を有するポリテトラフルオロエチレン樹脂〔旭硝子 フロロポリマース社製; CD076] を(A) (B) 両 30 成分合計100質量部に対して0.5質量部、並びに (D) 成分として、ポリシロキサンゴムとポリアクリレ ートゴムとが分離できない程度に絡み合った複合ゴムに スチレンをグラフト重合させたコア/シェルタイプのエ ラストマー〔三菱レーヨン社製;メタブレンS-200 1)を(A)(B)両成分合計100質量部に対して3 質量部用いて難燃性ポリカーボネート樹脂組成物を製造 した。この組成物の製造に際しては、(B)成分の濃度 35質量%のポリスチレンスルホン酸ナトリウム水溶液 を、(A) (C) (D) の各固体成分に噴霧することに 40 より均一散布した。なお、これら(A)~(D)成分の 混練は、実施例1の(2)と同様にした。

【0065】(2)難燃性ポリカーボネート樹脂組成物 の評価

上記(1)で得られた難燃性ポリカーボネート樹脂組成

物につき、実施例1の(3)と同様にして評価した。な お、UL94燃焼試験において、肉厚1.5mmの試験 片についても実施した。これら評価結果を第1表に示 す。

18

【0066】〔実施例6〕

- (1) 難燃性ポリカーボネート樹脂組成物の製造 原料の(E)成分のリン酸エステルとして、1,3-フ ェニレンーテトラキス (2,6-ジメチルフェニル) ホ スフェート〔旭電化工業社製;FP500〕を(A)
- (B) 両成分合計100質量部に対して5質量部用いた 他は、実施例5と同様にして難燃性ポリカーボネート樹 脂組成物を製造した。この組成物の製造に際しては、
- (B) 成分の濃度35質量%のポリスチレンスルホン酸 ナトリウム水溶液を、(A)(C)(D)(E)の各固 体成分に噴霧することにより均一散布した。なお、これ ら(A)~(E)成分の混練は、実施例1の(2)と同 "你想看你没有主要我们的工作,就是一张人士。"

【0067】(2) 難燃性ポリカーボネート樹脂組成物

物につき、実施例1の(3)と同様にして評価した。な お、UL94燃焼試験において、肉厚1.5mmの試験 片および肉厚O. 8mmの試験片についても実施した。 これら評価結果を第1表に示す。

【0068】《比較例3》等為學學

(1) ポリカーボネート樹脂の評価

実施例1の(2)で用いた(A)成分のポリカーボネー ト樹脂につき、実施例1の(3)と同様にして評価し た。これら評価結果を第1表に示す。

【0069】〔比較例4〕

(1) 難燃性ポリカーボネート樹脂組成物の製造 原料の(A)成分として、実施例1の(2)で用いたポ リカーボネート樹脂と、(B)成分として、実施例1の (1) で得られたポリスチレンスルホン酸ナトリウムと を、(A)成分94質量%と(B)成分6質量%の組成 となる分量において配合し、溶融混練することにより、 難燃性ポリカーボネート樹脂組成物を製造した。

【0070】(2) 難燃性ポリカーボネート樹脂組成物

上記(1)で得られた難燃性ポリカーボネート樹脂組成 物につき、実施例1の(3)と同様にして評価した。こ れら評価結果を第1表に示す。

[0071]

【表1】

						第 1 表						
			実施例 1	実施例 2	比較例1	実施例3	実施例4	比較例 2	英施例 5	実施例 6	比較例 3	比較例4
組成	A	ポリカーボネート樹脂	99. 9	P9. 7	99.'9	98. 8	96.7	98, 8	99. 4	99.4	100	94.0
	PSS-Na (精製品)		0.1									6.0
		PSS-Na(35% 水溶液)		0.3	l				0.6	0, 6		
	В	PSS-K (精製品)				1, 2						
		PSS-K (30% 水溶液)					4.3					
		PSS-Na(组生成物)			0.1			ĺ				
		PSS-K (粗生成物)						1, 2				
	U	利テネラフルオロエテレン 茶樹脂							0.5	0.5		
	۵	37 /21 917 I5X17-			ì				3.0	3. 0		
	E	リン酸エステル								5.0		
舒便	7.	(ゾット衝撃強度(KJ/m²) 1) 2 3 ℃ 2) 0 ℃	85 15	85 65	75 10	80 10	85 15	70 5	85 75	70 65	85	30
	ヘーズ		7	3	10	10	3	. 20		-	2	60
	ウエルド強度 (MPa)		75	75	70	75	75	70	70	70	ВО	· 40
	帝軍圧半減期(秒)		140	120	300	30	15	30	100	100	> 600	3
	成形品外领		0	0	×	0	0	0	0	0	0	×
	滞留熱安定性(Δ E)		1	1	3	3	2	7	2	3	1	20
	サイクル後 1200 (23 °C)		85	85	70	75	B5	60	85	60	85	10
	高温高湿後 Z00 (23 ℃)		80	80	50	60	80	30	80	55	80	5
	詳述性 [U L 9 4] (1) 試験片内厚 3.0mm V-0 (2) 試験片内厚 1.5mm - (3) 試験片内厚 0.8mm -			V-0	ν-o -	v-o 	Y-0 -	V~0 	^- ^-0	V-0 V-0	V-2 _	V-2
	雕	梯性 【酸素指數】	38	39	36	33	35	30	36	38	26	30

[0072]

【発明の効果】本発明は、少量の難燃性付与成分の添加で、ポリカーボネート樹脂が本来的に有する物理的性質を維持しながら高い難燃性と優れたリサイクル特性およ

び帯電防止性能を有し、かつ外観に優れた成形品を得ることのできる難燃性ポリカーボネート樹脂組成物と、その製造法および成形品を提供することができる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

識別記号

FΙ

テーマコード(参考)

CO8L 25:18

27:18

51:04)

F 1

C 0 8 L 25:18

27:18

51:04)

Fターム(参考) 4F070 AA50 AC55 AC74 AC76 AC79

AE07 FA01 FA15 FA17 FB05

4F071 AA22 AA22X AA27 AA31X

AA32X AA33X AA50 AA77

AH07 AH12 AH16 BA01 BB03

BB05 BB06 BC03

4J002 BC10X BD15Y BN12Z BN23Z

CG001 CG011 CG021 EW046

FD136 GL00 GM00 GN00

GQ00